

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 05 October 2000 (05.10.00)	
International application No.: PCT/EP00/02716	Applicant's or agent's file reference: 0050/049854
International filing date: 28 March 2000 (28.03.00)	Priority date: 29 March 1999 (29.03.99)
Applicant: MIHAN, Shahram et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
05 August 2000 (05.08.00)☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
_____2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT
(PCT Administrative Instructions, Section 411)

**CORRECTED
VERSION**

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
D-67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 26 November 2001 (26.11.01)	
Applicant's or agent's file reference 0050/049854	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP00/02716	International filing date (day/month/year) 28 March 2000 (28.03.00)
International publication date (day/month/year) 05 October 2000 (05.10.00)	Priority date (day/month/year) 29 March 1999 (29.03.99)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	<p>RECEIVED</p> <p>DEC 21 2001</p> <p>TC 1700</p>

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
29 Marc 1999 (29.03.99)	09/277,823	US	15 May 2000 (15.05.00)
14 May 1999 (14.05.99)	199 22 048.4	DE	15 May 2000 (15.05.00)
30 July 1999 (30.07.99)	199 35 407.3	DE	15 May 2000 (15.05.00)

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer Elisabeth KÖNIG</p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/937780
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/049854	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/02716	International filing date (day/month/year) 28 March 2000 (28.03.00)	Priority date (day/month/year) 29 March 1999 (29.03.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 10/00		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 1 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 05 August 2000 (05.08.00)	Date of completion of this report 16 May 2001 (16.05.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/02716

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-35, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-8, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. 9-13, filed with the letter of 05 March 2001 (05.03.2001),
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/02716

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. The claimed subject matter is novel over the documents cited in the search report and the application, since none of those documents discloses the technical features of the invention (PCT Article 33(2)).

JP-A-10 231 317 (D1; the abstract) discloses a substituted 1,3,5-triazacyclohexane-chromium complex with tris(pentafluorophenyl)borane used with aluminium alkyl as catalyst for polymerising olefins. D1 does not disclose a copolymerisation method and for this reason the novelty of Claims 1-8 is established. D1 also fails to mention a substrate material (see Claims 9 and 10) or to disclose the particular transition metal complexes defined in Claims 11-13 of the present application.

Köhn R.D. et al., Inorg. Chem. **1997**, 36, pages 6064-69 (D2), describe the synthesis of 1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexane complexes but does not mention a catalyst effect for olefin polymerisation.

2. The invention addressed the problem of devising a

method for copolymerising ethylene or propylene with each other or with other olefinically unsaturated compounds, involving an easy-to-produce catalyst system with good polymerisation activity and yielding polymers with higher molecular weight and narrower molecular weight distribution than the closest prior art in D1. The solution is the method defined in Claims 1 or 2, which uses as catalyst a particular transition metal complex containing a 1,3,5-triazacyclohexane ligand.

The closest prior art represented by D1, which is cited on page 2 of the application, uses a substituted 1,3,5-triazacyclohexane-chromium complex with tris(pentafluorophenyl)borane and aluminium alkyl as catalyst for producing polymers and oligomers. However, the resultant polymers often contain large amounts of low-molecular products and show wide molecular weight distribution. No statements are made regarding the suitability of the catalyst system for copolymerisation. The claimed subject matter is therefore also considered inventive (PCT Article 33(3)).

3. The invention is industrially applicable (PCT Article 33(4)).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/02716

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The description is not consistent with the claims (see, for example, Claim 1 and page 2, penultimate paragraph).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T16

REC'D 18 MAY 2001

WIPO



PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/049854	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02716	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 28/03/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 29/03/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F10/00		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).Diese Anlagen umfassen insgesamt 1 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 05/08/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 16.05.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Lippert, S Tel. Nr. +49 89 2399 8514 

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02716

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-35 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-8 ursprüngliche Fassung

9-13 eingegangen am 05/03/2001 mit Schreiben vom 02/03/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02716

☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-13
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

ad V:

1. Der beanspruchte Gegenstand ist neu gegenüber den im Recherchenreport und in der Anmeldung zitierten Dokumenten, da keines dieser Dokumente die technischen Merkmale der Erfindung offenbart, Art.33(2) PCT.

JP-A-10 231317 (D1), abstract, offenbart einen substituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-chromkomplex mit Tris(pentafluorophenyl)boran, der mit Aluminiumalkyl als Katalysator zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt wird. Es wird in D1 kein Verfahren zur Copolymerisation beschrieben, deshalb ist Neuheit der Ansprüche 1-8 gegeben. D1 nennt auch kein Trägermaterial (vgl. Ansprüche 9,10) bzw. werden in D1 auch nicht die bestimmten Übergangsmetallkomplexe, wie in den Ansprüchen 11-13 definiert, offenbart.

Köhn R.D. et al, Inorg. Chem. **1997**, 36, Seiten 6064-69 (D2) beschreibt die Synthese von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-Triazacyclohexankomplexen, erwähnt jedoch keine Katalysatorwirkung zur Olefinpolymerisation.

2. Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen, zu finden, welches auf einem einfach herstellbaren Katalysatorsystem mit guter Polymerisationsaktivität beruht und Polymere mit höherem Molekulargewicht und engerer Molekulargewichtsverteilung gegenüber dem nächstliegenden Stand D1 liefert. Die Lösung ist das in Anspruch 1 oder 2 definierte Verfahren unter Verwendung eines bestimmten Übergangsmetallkomplexes als Katalysator, der einen 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden enthält.

Der nächstliegende Stand der Technik D1, auf Seite 2 der Anmeldung zitiert, verwendet einen substituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-chromkomplex mit Tris(pentafluorophenyl)boran und Aluminiumalkyl als Katalysator zur Herstellung von Polymeren und Oligomeren. Die erhaltenen Polymere enthalten jedoch oft größere Mengen an niedermolekularen Produkten und besitzen eine breite Molekularverteilung. Über die Eignung des Katalysatorsystems zur Copolymerisation wurden keine Aussagen gemacht. Der beanspruchte Gegenstand wird daher auch als erfinderisch angesehen, Art.33(3) PCT.

3. Gewerbliche Anwendbarkeit ist gegeben, Art.33(4) PCT.

ad VIII:

Die Beschreibung ist den Ansprüchen nicht angepaßt (vgl. z.B. Anspruch 1 und Seite 2, vorletzter Absatz).

38

9. Katalysator zur Polymerisation von Olefinen, enthaltend mindestens einen Übergangsmetallkomplex (A) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, oder 8 und ein Trägermaterial und gewünschtenfalls eine oder mehrere Aktivatorverbindungen (B),.
- 5
10. Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation oder Copolymerisation in Gegenwart eines Katalysators gemäß Anspruch 9 durchführt.
- 10
11. Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Reste R^1 , R^2 oder R^3 von den übrigen dieser Reste unterschiedlich ist.
- 15
12. Übergangsmetallkomplex der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß m gleich 2 ist und ein Rest R^1 - R^9 von jeweils einem Triazacyclohexanring zusammen mit einem dieser Substituenten des anderen Triazacyclohexanrings im Brückenglied zwischen den beiden Ringen darstellt.
- 20
13. Verwendung eines Komplexes eines Übergangsmetalls gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, 11 oder 12 bei der Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen.
- 25

30

35

40

45

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

BERICHTIGTE FASSUNG

09/937,780

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Oktober 2000 (05.10.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/58370 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 10/00.
4/625

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02716

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. März 2000 (28.03.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09/277.823 29. März 1999 (29.03.1999) US
199 22 048.4 14. Mai 1999 (14.05.1999) DE
199 35 407.3 30. Juli 1999 (30.07.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MIHAN, Shahram
[IR/DE]; Rossinistrasse 12, D-67061 Ludwigshafen (DE).
KÖHN, Rudolf [DE/GB]; 254 Bloomfield Road, Bath
BA2 2AZ (GB). SEIFERT, Guido [DE/DE]; Strasse des
17. Juni 135, D-10623 Berlin (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), curasis-
ches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(48) Datum der Veröffentlichung dieser berichtigten
Fassung: 30. Mai 2002

(15) Informationen zur Berichtigung:
siehe PCT Gazette Nr. 22/2002 vom 30. Mai 2002, Section
II

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

RECEIVED
JUL 8 2002
TC 1700

(54) Title: METHOD FOR POLYMERISING OLEFINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR POLYMERISATION VON OLEFINEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for copolymerising ethylene or propylene with each other or with other olefinically unsaturated compounds in the presence of a catalyst system containing the following components: A) a complex of a transition metal with one or two substituted or unsubstituted 1,3,5-triazacyclohexane ligands or corresponding ligands in which one or more nitrogen ring atoms are replaced by phosphorus or arsenic atoms and B) optionally, one or more activator compounds.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen in Gegenwart eines Katalysatorsystems, welches die folgenden Komponenten enthält: A) einen Komplex eines Übergangsmetalls mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden oder entsprechenden Liganden, bei denen eines oder mehrere Ringstickstoffatome durch Phosphor- oder Arsenatome ersetzt sind, und B) gewünschtenfalls eine oder mehrere Aktivatorbindungen.

WO 00/58370 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08F 10/00, 4/625	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/58370 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Oktober 2000 (05.10.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02716 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. März 2000 (28.03.00) (30) Prioritätsdaten: 09/277,823 29. März 1999 (29.03.99) US 199 22 048.4 14. Mai 1999 (14.05.99) US 199 35 407.3 30. Juli 1999 (30.07.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MIHAN, Shahram [IR/DE]; Rossinistrasse 12, D-67061 Ludwigshafen (DE). KÖHN, Randolph [DE/GB]; 254 Bloomfield Road, Bath BA2 2AZ (GB). SEIFERT, Guido [DE/DE]; Strasse des 17. Juni 135, D-10623 Berlin (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHOD FOR POLYMERISING OLEFINS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR POLYMERISATION VON OLEFINEN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for copolymerising ethylene or propylene with each other or with other olefinically unsaturated compounds in the presence of a catalyst system containing the following components: A) a complex of a transition metal with one or two substituted or unsubstituted 1,3,5-triazacyclohexane ligands or corresponding ligands in which one or more nitrogen ring atoms are replaced by phosphorus or arsenic atoms and B) optionally, one or more activator compounds.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen in Gegenwart eines Katalysatorsystems, welches die folgenden Komponenten enthält: A) einen Komplex eines Übergangsmetalls mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden oder entsprechenden Liganden, bei denen eines oder mehrere Ringstickstoffatome durch Phosphor- oder Arsenatome ersetzt sind, und B) gewünschtenfalls eine oder mehrere Aktivatorbindungen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Polymerisation von Olefinen

Beschreibung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen.

- 10 Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein solches Verfahren, welches bei Temperaturen von 20 bis 300°C und Drücken von 5 bis 4000 bar durchgeführt wird, die Verwendung eines Komplexes eines Übergangsmetalls mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden oder ent-
- 15 sprechenden Liganden, bei denen eines oder mehrere Ringstickstoffatome durch Phosphor- oder Arsenatome ersetzt sind, bei der Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen sowie Übergangsmetallkomplexe mit speziell substituierten Triazacyclohexanliganden.
- 20 den.

- Katalysatorsysteme mit einem einheitlich definierten, aktiven Zentrum, sogenannte Single-Site-Katalysatoren, gewinnen bei der Polymerisation von Olefinen immer mehr an Bedeutung. Diese
- 25 Katalysatorsysteme führen zu Polymerisaten mit engen Molekulargewichtsverteilungen, was in besonders günstigen mechanischen Eigenschaften resultiert. Unter diesen Single-Site-Katalysatoren haben besonders die Metallocen-Katalysatoren bisher technische Bedeutung erlangt. Viele Metallocen-Katalysatoren sind jedoch nur
- 30 durch vielstufige Synthesen zu erhalten und stellen daher einen beträchtlichen Kostenfaktor bei der Olefinpolymerisation dar.

- Triazacyclohexan und seine Derivate, die sich durch unterschiedliche Substitutionen unterscheiden, sind seit langem bekannt und
- 35 werden technisch vielseitig verwendet, da sie aus einfachen Ausgangsprodukten in einfacher und kostengünstiger Weise herstellbar sind. So werden Triazacyclohexan-Derivate beispielsweise bei der Entschwefelung von Kerosin eingesetzt. Die Verwendung von Triazacyclohexan und seinen Derivaten als Liganden
- 40 bei der Herstellung metallorganischer Komplexe ist jedoch kaum verbreitet. Nur vereinzelt werden in der metallorganischen Literatur Komplexe mit diesen Liganden beschrieben, so beispielsweise in N.L. Armanasco, M.V. Baker, M.R. North, B.W. Skelton, A.H. White, J.Chem. Soc., Dalton Trans. (1997), 1363-1368;
- 45 H. Schumann, Z. Naturforsch., Teil B50 (1995), 1038-1043; R.D. Köhn, et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33 (1994), 1877-1878; J. Organomet. Chem. 501 (1995), 303-307; Chem. Ber.

129 (1996), 25-27; J. Organomet. Chem 520 (1996), 121-129; Inorg. Chem. 36 (1997), 6064-6069; Chem. Ber. 129 (1996), 1327-1333. Triazacyclohexankomplexe bei der Polymerisation von Olefinen waren jedoch bis vor kurzem unbekannt.

5

Auf dem in Dallas, Texas, berichtete einer der Erfinder der vorliegenden Patentanmeldung über erste Versuche zur Polymerisation von Ethylen mit einem N,N,N-Trioctyl-triazacyclohexan-Chromkomplex mit Methylalumoxan als Aktivator. Über die Eignung des

10 Katalysatorsystems zur Copolymerisation wurden keinerlei Aussagen gemacht, es wurde lediglich die Beobachtung mitgeteilt, daß der Kontakt des Katalysatorsystems mit 1-Hexen selektiv zur Trimerisierung führt.

15 Auf dem 213. ACS National Meeting, 13. April - 17. April 1997 in San Francisco und dem 215. ACS National Meeting, 29. März - 2. April 1998 in Dallas, Texas, berichtete einer der Erfinder der vorliegenden Patentanmeldung über erste Versuche zur Polymerisation von Ethylen mit einem N,N,N-Trioctyl-triazacyclohexan-

20 Chromkomplex mit Methylalumoxan als Aktivator. Über die Eignung des Katalysatorsystems zur Copolymerisation wurden keinerlei Aussagen gemacht, es wurde lediglich die Beobachtung mitgeteilt, daß der Kontakt des Katalysatorsystems mit 1-Hexen selektiv zur Trimerisierung führt.

25

In JP-A-10-231317 werden unter anderem symmetrisch substituierte Triazacyclohexanchromkomplexe mit Tris(pentafluorophenyl)boran und Aluminiumalkyl zur Herstellung von Polymeren und Oligomeren in Lösung oder Suspension verwendet. Die erhaltenen Polymere ent-

30 halten dabei oftmals größere Mengen an niedermolekularen Produkten und besitzen damit eine breite Molekulargewichtsverteilung. Über die Eignung des Katalysatorsystems zur Copolymerisation wurden keinerlei Aussagen gemacht.

35 Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, insbesondere von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen, zu finden, welches auf einem Katalysatorsystem mit guter Polymerisationsaktivität beruht,

40 wobei dieses Katalysatorsystem in einfacher und kostengünstiger Weise aus einfachen Ausgangsstoffen herstellbar ist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch

45 ungesättigten Verbindungen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Polymerisation in Gegenwart eines

Katalysatorsystems vornimmt, welches die folgenden Komponenten enthält:

- 5 A) einen Komplex eines Übergangsmetall mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden oder entsprechenden Liganden, bei denen eines oder mehrere der Ringstickstoffatome durch Phosphor- oder Arsena-
- 10 B) gewünschtenfalls eine oder mehrere Aktivatorverbindungen.

Weiterhin wurde die Verwendung eines derartigen Komplexes eines Übergangsmetalls (A) bei der Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten

15 Verbindungen gefunden.

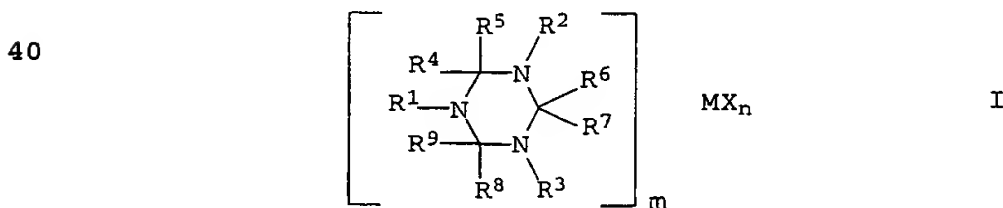
Bestandteil der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen bei Temperaturen von 20 bis

20 300°C und Drücken von 5 bis 4000 bar, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es die folgenden Verfahrensschritte enthält:

- (a) Kontaktieren eines Komplexes eines Übergangsmetall mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten
- 25 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden (A) mit mindestens einer Aktivatorverbindung (B),
- (b) Kontaktieren des Reaktionsproduktes aus Schritt (a) mit den olefinisch ungesättigten Verbindungen unter Polymerisations-
- 30 bedingungen.

Dabei kann Schritt b) nach Schritt a), aber auch gleichzeitig mit a) durchgeführt werden.

35 Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (A) eine Verbindung der allgemeinen Formel I



einsetzt, in welcher die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- 5 M Ein Übergangsmetall der Gruppen 4 bis 12 des Perioden-
systems,
- 10 R¹-R⁹ Wasserstoff oder Si- oder C-organische Substituenten
mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei zwei geminale oder
vicinale Reste R¹ bis R⁹ auch zu einem fünf- oder sechs-
gliedrigen Ring verbunden sein können, wobei, wenn m
gleich 2 ist, ein Rest R¹ bis R⁹ von jeweils einem
15 Triazacyclohexanring zusammen mit einem dieser
Substituenten des anderen Triazacyclohexanringes auch
ein Brückenglied zwischen den beiden Ringen darstellen
kann,
- 20 X Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl,
C₆- bis C₁₅-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im
Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Trifluor-
acetat, BF₄⁻, PF₆⁻ oder sperrige nichtkoordinierende An-
ionen,
- m 1 oder 2,
- 25 n eine Zahl von 1 bis 4, welche der Oxidationsstufe des
Übergangsmetall M entspricht.

Als Übergangsmetalle M kommen dabei insbesondere die Elemente der
Gruppe 4 bis 8 des Periodensystems und insbesondere die Elemente
30 der Gruppe 6 des Periodensystems in Betracht. Besonders geeignet
als Zentralatome der erfindungsgemäß eingesetzten Übergangs-
metallkomplexe sind die Elemente Titan, Zirkonium, Hafnium, Van-
nadium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen, Rhodium und
Nickel. Besonders bevorzugt werden Übergangsmetallkomplexe des
35 Chroms verwendet.

Durch die Variation der Substituenten am Triazacyclohexan-Ring-
system lassen sich verschiedene Eigenschaften des Katalysator-
systems beeinflussen. So läßt sich in der Regel durch die Einfüh-
40 rung von Substituenten, insbesondere an den Stickstoffatomen des
Ringsystems die Katalysatoraktivität steigern. Durch die Zahl und
Art der Substituenten läßt sich weiterhin die Zugänglichkeit des
Zentralatoms für die zu polymerisierenden Polyolefine beeinflus-
sen. Auch dadurch läßt sich die Aktivität des Katalysators, die
45 Selektivität hinsichtlich verschiedener Monomere, insbesondere
sterisch anspruchsvoller Monomere, sowie das Molekulargewicht
der entstehenden Polymerisate beeinflussen. Die chemische Struk-

tur der Substituenten R^1 bis R^9 kann daher in weiten Bereichen variiert werden, um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen und ein maßgeschneidertes Katalysatorsystem zu erhalten. Als C-organische Substituenten kommen beispielsweise C_1 bis C_{18} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_1 - bis C_{10} -Arylgruppe als Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei geminale oder vicinale benachbarte Reste R^1 bis R^9 zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können. Als Si-organische Substituenten kommen insbesondere Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Betracht, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen. Enthält der Übergangsmetallkomplex nur einen Triazacyclohexan-Liganden, ist also $m = 1$, so kann einer der Substituenten R^1 bis R^9 auch so ausgebildet sein, daß er eine über ein Brückenglied mit dem Ringssystem verbundene donor-funktionelle Gruppe trägt, die ihrerseits eine Koordinationsstelle des Metallatoms besetzt. Als solche donor-funktionellen Gruppen kommen insbesondere stickstoffhaltige Funktionen wie die Dialkylamino-Gruppe in Betracht. Trägt der Übergangsmetallkomplex zwei Triazacyclohexan-Liganden, ist m also gleich 2, so kann auch ein Rest R^1 bis R^9 zusammen mit einem dieser Substituenten des anderen Triazacyclohexan-Ringes ein Brückenglied zwischen den beiden Ringen darstellen. Als Brückenglieder kommen alle Brückenglieder in Betracht, wie sie dem Fachmann beispielsweise von ähnlichen Metallocen-Komplexen bekannt sind, also insbesondere silyl- oder kohlenstoffhaltige Brückenglieder. Wie bei den Metallocen-Komplexen haben dabei verbückte Komplexe mit verschiedenen Symetrien (z.B. C_s , C_{2v}) den Vorteil, daß sie zur Herstellung von syndiotaktischen oder isotaktischen Polypropylen geeignet sind.

Insbesondere zur Herstellung von Polyethylen oder zur Herstellung von Copolymerisaten des Ethylens mit höheren α -Olefinen sind jedoch auch Triazacyclohexan-Liganden mit einfachen Substitutionsmustern vorteilhaft einsetzbar. So lassen sich beispielsweise mit Übergangsmetallkomplexen, welche nur einen Triazacyclohexan-Ring enthalten, welcher an den Stickstoffatomen mit einfachen C_1 - bis C_{12} -Alkylresten substituiert ist, sehr gute Polymerisationsergebnisse erzielen. Als Alkylsubstituenten kommen dabei insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl- und Octylreste in Betracht. Eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist demgemäß dadurch gekennzeichnet, daß R^1 , R^2 und R^3 C_1 - bis C_{12} -Alkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl oder -Arylalkyl sind. Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform des Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl sind. Insbesondere kommen für R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 Wasserstoff oder Methyl-Gruppen in Betracht, da derartige Derivate besonders einfach als Kon-

densationsprodukt von Formaldehyd oder Acetaldehyd mit entsprechenden Aminen herstellbar sind.

Als Substituenten X kommen insbesondere die Halogene und darunter insbesondere Chlor in Betracht. Auch einfache Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl, stellen vorteilhafte Liganden X dar. Als weitere Liganden X sollen nur exemplarisch und keineswegs abschließend Trifluoracetat, BF_4^- , PF_6^- sowie nichtkoordinierende Anionen wie $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ genannt werden. Die Anzahl der Liganden X hängt von der Oxidationsstufe des Übergangsmetalles M ab. Die Zahl n kann somit nicht allgemein angegeben werden, sondern kann für jedes bestimmte Übergangsmetall unterschiedliche Werte annehmen. Diese Werte, d.h. die Oxidationsstufe der einzelnen Übergangsmetalle in katalytisch aktiven Komplexen, sind dem Fachmann bekannt. So weisen die entsprechenden Komplexe des Titans, des Zirkoniums und des Hafniums insbesondere die Oxidationsstufe +4 auf, Chrom, Molybdän und Wolfram liegen bevorzugt in der Oxidationsstufe +3 vor, wogegen Eisen und Nickel vorzugsweise in der Oxidationsstufe +2 eingesetzt werden.

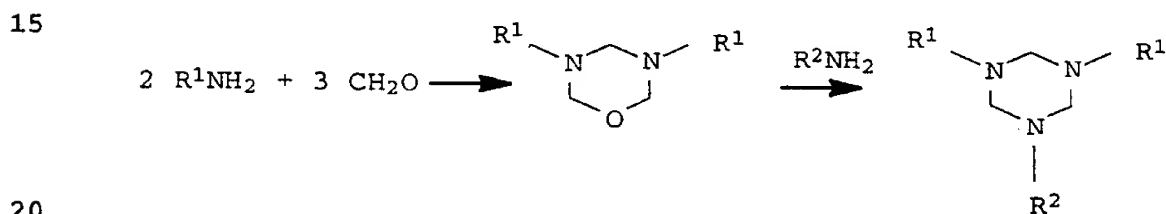
Besonders viele Variationsmöglichkeiten zur Herstellung maßgeschneiderter Katalysatorsysteme sind denkbar, wenn das Substitutionsmuster der Komplexliganden unsymmetrisch ist. Bevorzugt sind daher auch Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel I, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß mindestens einer der Reste R^1 , R^2 oder R^3 von den übrigen dieser Reste unterschiedlich ist. Solche unsymmetrisch substituierten Triazacyclohexankomplexe, bzw. die diesen Komplexen zugrunde liegenden Liganden können beispielsweise durch folgende Methoden hergestellt werden:

- 1) Durch Umsetzung eines Gemisches aus zwei primären Aminen (R^1NH_2 und R^2NH_2) mit Formaldehyd (wässrige Lösung oder Paraformaldehyd), was zu einem Gemisch verschiedener Produkte führt, die wie folgt getrennt werden können:
 - a) Destillation des Produktes bei ausreichend kleinen R^1 und R^2 .
 - b) Durchführung der Reaktion mit einem großen Überschuß an dem Amin R^1NH_2 , wenn das symmetrische Reaktionsprodukt abdestillierbar ist. Nach Destillation verbleibt dann das unsymmetrische Produkt.
 - c) Selektive Kristallisation eines Produktes.

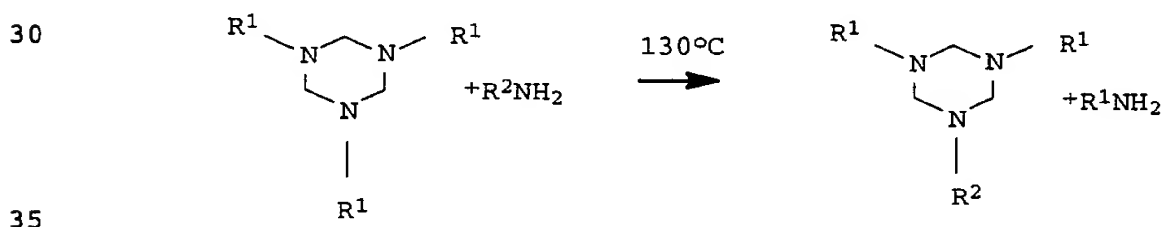
7

d) Komplexierung des Gemisches an CrCl_3 und Trennung der Komplexe durch Säulenchromatographie.

- 2) Durch Umsetzung von einem Amin R^1NH_2 mit einem Überschuß an Formaldehyd zu einem Gemisch aus symmetrisch substituiertem Produkt und dem entsprechenden 1-Oxa-3,5-diazacyclohexan. In einem zweiten Schritt kann das 1-Oxa-3,5-diazacyclohexan unter Normalbedingungen mit einem anderen Amin R^2NH_2 (evtl. unter Säurekatalyse) unter Ersatz von Sauerstoff gegen R^2N umgesetzt werden. Die Trennung des Produktgemischs kann wie unter 1) erfolgen:



- 3) Durch Umsetzung eines symmetrischen Triazacyclohexans mit kleinem R^1 (Me oder Et) bei ca. 130°C mit einem anderen Amin R^2NH_2 . Bei dieser Temperatur entweicht R^1NH_2 und ein Gemisch der denkbaren unsymmetrischen Triazacyclohexane wird gebildet. Die Trennung erfolgt wie unter 1):



- 4) Durch Umsetzung zweier verschiedener symmetrischer Triazacyclohexane miteinander. In einer langsamen Reaktion kann ein Substituentenaustausch erfolgen. Die Produkte können wie unter 1) getrennt werden.

Durch diese Methoden lassen sich auch verbrückte Triazacyclohexane erhalten.

Durch die Verbrückung zweier Triazacyclohexanliganden lassen sich einerseits chirale Komplexe erhalten, die zur Herstellung von tatakischem Polypropylen vorteilhaft eingesetzt werden können. Andererseits wird durch die Brücke auch ein Öffnungswinkel am aktiven Zentrum des Katalysatorkomplexes vorgegeben, über welchen sich weitere Polymerisationseigenschaften einstellen lassen. Besonders bevorzugt sind daher auch Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel I, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß m gleich 2 ist und ein Rest R^1 bis R^9 von jeweils einem Triazacyclohexanring zusammen mit einem dieser Substituenten des anderen Triazacyclohexanrings ein Brückenglied zwischen den beiden Ringen darstellt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Polymerisation von Olefinen läßt sich mit allen technisch bekannten Polymerisationsverfahren kombinieren. Die vorteilhaften Druck- und Temperaturbereiche zur Durchführung des Verfahrens hängen demgemäß stark von der Polymerisationsmethode ab. So lassen sich die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsysteme in allen bekannten Polymerisationsverfahren, also beispielsweise in Hochdruck-Polymerisationsverfahren, in Rohrreaktoren oder Autoklaven, in Suspensions-Polymerisationsverfahren, in Lösungs-Polymerisationsverfahren oder bei der Gasphasenpolymerisation einsetzen. Bei den Hochdruck-Polymerisationsverfahren, die üblicherweise bei Drücken zwischen 1000 und 4000 bar, insbesondere zwischen 2000 und 3500 bar, durchgeführt werden, werden in der Regel auch hohe Polymerisationstemperaturen eingestellt. Vorteilhafte Temperaturbereiche für diese Hochdruck-Polymerisationsverfahren liegen zwischen 200 und 380°C, insbesondere zwischen 220 und 270°C. Bei Niederdruck-Polymerisationsverfahren wird in der Regel eine Temperatur eingestellt, die mindestens einige Grad unter der Erweichungstemperatur des Polymerisates liegt. Insbesondere werden in diesen Polymerisationsverfahren Temperaturen zwischen 50 und 180°C, vorzugsweise zwischen 70 und 120°C, eingestellt. Die Drücke liegen hierbei üblicherweise im Bereich von 1 bis 40 bar, bevorzugt zwischen 5 und 40 bar. Von den genannten Polymerisationsverfahren ist erfindungsgemäß die Gasphasenpolymerisation, insbesondere in Gasphasenwirbelschicht-Reaktoren, sowie die Suspensionspolymerisation, insbesondere in Schleifenreaktoren, besonders bevorzugt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich verschiedene olefinisch ungesättigte Verbindungen polymerisieren. Im Gegensatz zu einigen bekannten Eisen- und Cobaltkomplexen zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Übergangsmetallkomplexe eine gute Polymerisationsaktivität auch mit höheren α -Olefinen und polaren Comonomeren, so daß ihre Eignung zur Copolymerisation besonders hervorzuheben ist. Als Olefine kommen dabei besonders Ethylen und

α -Olefine mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, aber auch Diene wie Butadien und polare Monomere wie Acrylsäureester und Vinylacetat in Betracht. Auch vinylaromatische Verbindungen wie Styrol lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren polymerisieren.

5

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere Gemische von Ethylen mit C_3 - bis C_8 - α -Olefinen wie z.B. Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten oder 1-Octen einsetzt.

10

Die als Komponente (A) bezeichneten Metallkomplexe sind für sich teilweise nicht polymerisationsaktiv und müssen dann mit einem Aktivator, der Komponente (B), in Kontakt gebracht werden, um Polymerisationsaktivität entfalten zu können. Als Aktivatorverbindungen kommen beispielsweise solche vom Alumoxantyp in Betracht, insbesondere Methylalumoxan. Alumoxane werden z.B. durch kontrollierte Addition von Wasser zu Alkylaluminiumverbindungen, insbesondere Trimethylaluminium, hergestellt. Als Co-Katalysator geeignete Alumoxan-Zubereitungen sind kommerziell erhältlich. Es wird angenommen, daß es sich hierbei um eine Mischung aus cyclischen und linearen Verbindungen handelt. Die Cyclischen Alumoxane können durch die Formel $(R^{10}AlO)_k$ und die linearen Alumoxane durch die Formel $R^{10}_2Al(R^{10}AlO)_kR^{10}$ zusammengefaßt werden, wobei k von 1 bis 50 sein kann. R^{10} ist bevorzugt ein C_1 - C_6 -Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, Butyl oder Isobutyl und besonders bevorzugt Methyl. Es können auch verschiedene R^{10} in einem Alumoxan enthalten sein. Vorteilhafte Alumoxane enthalten im wesentlichen Alumoxan-Oligomere mit einem Oligomerisationsgrad von etwa 5 bis 30.

30

Neben den Alumoxanen können als Aktivatorkomponenten auch solche eingesetzt werden, wie sie in der sogenannten kationischen Aktivierung der Metallocen-Komplexe Verwendung finden. Derartige Aktivatorkomponenten sind z.B. aus EP-B1-0468537 und aus EP-B1-0427697 bekannt. Insbesondere können als solche Aktivatorverbindungen (B) Borane oder Borate eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Borane oder Borate eingesetzt, welche mindestens zwei substituierte Arylreste tragen. Als besonders geeignetes Borat ist Dimethylaniliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat zu nennen, als besonders bevorzugtes Boran Tris(pentafluorphenyl)boran.

Weiterhin können als Aktivatorkomponente Verbindungen wie Aluminiumalkyle, insbesondere Aluminiumtrimethyl, Aluminiumtrifluorid oder Perchlorate eingesetzt werden. Die Aluminiumalkyle können gleichzeitig zum Abfangen von Wasser oder anderen Verunreinigungen verwendet werden.

10

Manchmal ist es wünschenswert eine Kombination von verschiedenen Aktivatoren zu verwenden. Dies ist z.B. bei den Metallocenen bekannt, bei denen Borane und Borate oft in Kombination mit einem Aluminiumalkyl eingesetzt werden. Generell ist auch eine Kombination von verschiedenen Aktivatorkomponenten mit dem erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplex möglich.

Die Menge der zu verwendenden Aktivatorverbindungen hängt von der Art des Aktivators ab. Generell kann das Molverhältnis Übergangsmetallkomplex (A) zu Aktivatorverbindung (B) von 1:0,1 bis 1:10000 betragen, bevorzugt werden 1:1 bis 1:1000. Das Molverhältnis von Übergangsmetallkomplex (A) zu Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat liegt bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 1:20 und besonders bevorzugt von 1:1 bis 1:15, zu Methylaluminoxan bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 1:3000 und besonders bevorzugt von 1:10 bis 1:500. Durch die Menge der Aktivatorverbindung können außer der Aktivität des Katalysators auch Polymereigenschaften wie z.B. das Molgewicht gesteuert werden. Die optimale Menge variiert dementsprechend je nach gewünschter Aktivität/Polymereigenschaften in Abhängigkeit des jeweiligen Übergangsmetallkomplexes und kann durch einfaches Probieren bestimmt werden.

Der Übergangsmetallkomplex kann dabei entweder vor oder nach Kontaktierung mit den zu polymerisierenden Olefinen mit der oder den Aktivatorverbindungen in Kontakt gebracht werden. Auch eine Voraktivierung mit ein oder mehreren Aktivatorverbindungen vor der Durchmischung mit dem Olefin und weitere Zugabe der gleichen oder anderer Aktivatorverbindungen nach Kontaktierung dieses Gemisches mit dem Olefin ist möglich. Eine Voraktivierung erfolgt in der Regel bei Temperaturen zwischen 10-100°C, bevorzugt zwischen 20-80°C.

Auch kann mehr als einer der erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe gleichzeitig mit dem zu polymerisierenden Olefin in Kontakt gebracht werden. Dies hat den Vorteil, daß so ein weiterer Bereich an Polymeren erzeugt werden kann. Auf diese Weise können z.B. bimodale Produkte hergestellt werden.

Ein ebenfalls breites Produktspektrum kann durch Verwendung der erfindungsgemäßen Komplexe in Gegenwart eines für die Polymerisation von Olefinen üblichen Katalysator erreicht werden. Als Katalysatoren kommen hierbei besonders klassische Ziegler Natta Katalysatoren auf der Basis von Titan, klassische Phillips Katalysatoren auf der Basis von Chromoxiden, Metallocene (siehe z.B. Coville et al., J. Orgmet. Chem. 479 (1994) 1-29), die sogenannten constrained geometry Komplexe (siehe z.B. EP-A-416815 oder EP-A-420436), Nickel und Palladium Bisimin-Systeme (zu deren

Darstellung siehe WO-A-98/03559), Eisen und Cobalt Pyridinbisi-min-Verbindungen (zu deren Darstellung siehe WO-A-98/27124) oder Titan und Zirkon Schiffsche Basen komplexe (siehe z.B. EP-A-874 005) verwendet werden. So können auch durch derartige Kombinationen z.B. bimodale Produkte hergestellt oder in situ Co-monomer erzeugt werden.

Die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplexe (A) können optional auch auf einem organischen oder anorganischen Träger immobilisiert und in geträgerter Form in der Polymerisation verwendet werden. Dabei werden Katalysatoren zur Polymerisation von Olefinen erhalten, welche mindestens einen Übergangsmetallkomplex (A) und gewünschtenfalls ein oder mehrere Aktivatorverbindungen (B) und ein Trägermaterial enthalten. Dies ist eine gängige Methode, um Reaktorablagerungen zu vermeiden und die Polymermorphologie zu steuern. Als Trägermaterialien werden bevorzugt Kieselgel, Magnesiumchlorid, Aluminiumoxid, mesoporöse Materialien, Aluminosilikate und organische Polymere wie Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol und insbesondere Kieselgel oder Magnesiumchlorid verwendet. Das Trägermaterial kann vor der Kontaktierung mit dem Übergangsmetallkomplex oder der Aktivatorverbindung auch getrocknet oder calciniert werden.

Die Aktivatorverbindung(en) (B) und ein oder mehrere Übergangsmetallkomplexe (A) können mit dem Trägermaterial in verschiedenen Reihenfolgen oder gleichzeitig in Kontakt gebracht werden. Dies wird in der Regel in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt, das nach der Immobilisierung abfiltriert oder verdampft werden kann. Auch die Verwendung des noch feuchten geträgerten Katalysators ist möglich. So kann zuerst die Mischung des Trägermaterials mit der oder den Aktivatorverbindungen (B) oder auch zuerst das Kontaktieren des Trägermaterials mit dem Übergangsmetallkomplex (A) erfolgen. Auch eine Voraktivierung des Übergangsmetallkomplexes (A) mit ein oder mehreren Aktivatorverbindungen (B) vor der Durchmischung mit dem Träger ist möglich. Bevorzugt wird eine Mischung des Übergangsmetallkomplexes (A) mit ein oder mehreren Aktivatorverbindungen (B) mit dem Trägermaterial gemischt und anschließend getrocknet. Die Menge an Metallkomplex (A) (in mmol) pro Gramm Trägermaterial kann stark variieren z.B. zwischen 0,001 bis 1 mmol/g. Die bevorzugte Menge an Metallkomplex (A) pro Gramm Trägermaterial liegt zwischen 0,001 und 0,5 mmol/g, und besonders bevorzugt zwischen 0,005 und 0,1 mmol/g. In einer möglichen Ausführungsform kann der Metallkomplex (A) auch in Anwesenheit des Trägermaterials hergestellt werden. Eine weitere Art der Immobilisierung ist auch die Vorpolymerisation des Katalysatorsystems mit oder ohne vorherige Trägerung.

12

Diese geträgerten Katalysatorsysteme lassen sich besonders gut in Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen verwenden. Als Olefine kommen dabei neben Ethylen und α -Olefinen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen auch interne Olefine und nichtkonjugierte und konjugierte Diene wie Butadien, 1,5-Hexadien oder 1,6-Heptadien, cyclische Olefine wie Cyclohexen, Cyclopenten oder Norbornen, polare Monomere wie Acrylsäureester, Acrolein, Acrylnitril, Vinylalkohol und Vinylacetat oder vinylaromatische Verbindungen wie Styrol in Betracht. Bevorzugt wird mindestens ein Olefin ausgewählt aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen und 1-Decen polymerisiert. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere Gemische von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit C_4 - bis C_{12} - α -Olefinen einsetzt.

Durch das erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Polymerisate und Copolymerisate von Olefinen über einen breiten Molekulargewichtsbereich darstellen.

20

Die Herstellung verschiedener Triazacyclohexan-Liganden ist seit langer Zeit bekannt. Den einfachsten Zugang stellt die Kondensationsreaktion von Aldehyden wie Formaldehyd mit entsprechend substituierten Aminen, insbesondere mit Alkylaminen, dar. Verschiedene Synthesewege für diese Komplexliganden werden z.B. in Beilstein, "Handbook of Organic Chemistry", 4th Ed., Vth Suppl. Series, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 26 (1986) S. 3ff u. Ref.; R=Octyl: D. Jamois et al J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 329 (1993), 1941-1958; A.G. Giumanini, G. Verardo et al. J. Prakt. Chem. 327 (1985), 739-748, K. Bhatia, Exoon Chemical Patents inc., EP 620266 (1994); F. Seng, K. Ley, Bayer AG, DE 2431862 (1979); H.J. Ha, G.S. Nam, Korea Institute of Science and Technology, DE 4100856 (1991) und H. Möhrle, D. Schnödelbach, Pharmazie 30 (1975), 699-706. Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallchloride oder Metallcarbonyle mit dem Liganden umsetzt.

40

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Die folgenden Abkürzungen und Meßmethoden wurden dabei verwendet:

Der Comonergehalt der Polymeren (% C_6) und deren Methylseitenkettengehalt pro 1000 C-Atome der Polymerkette ($CH_3/1000$) wurde durch IR Spectroskopie bestimmt.

13

Der η Wert wurde mit einem automatischen Ubbelohde Viskometer (Lauda PVS 1) mit Dekalin als Lösungsmittel bei 130 °C bestimmt (ISO1628 bei 130°C, 0,001 g/ml Decalin). Die Dichte wurde nach ISO 1183 bestimmt.

5

Die Bestimmung der Molmassenverteilungen und der daraus abgeleiteten Mittelwerte M_n , M_w und M_w/M_n erfolgte mittels Hochtemperatur-Gelpermeations-chromatographie in Anlehnung an DIN 55672 unter folgende Bedingungen: : Lösungsmittel: 1,2,4-Trichlorbenzol, 10 Fluß: 1 ml/min, Temperatur: 140°C, Kalibrierung mit PE Standards.

Abkürzungen:

	T_p	Polymerisationstemperatur
	M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
15	M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
	Q	Polydispersität (Verhältnis von M_w zu M_n)
	m.p.	Schmelztemperatur des Polymers
	η	Staudingerindex (Viskosität); Eta-Wert
	$CH_3/1000$	Anzahl der Methylseitenketten pro 1000 C-Atomen
20	MAO	Methylalumoxan
	Am	Pentyl
	tBu	tert. Butyl
	Bz	Benzyl
	Cy	Cyclohexyl
25	Do	Dodexyl
	Me	Methyl
	Oc	Octyl
	Phet	1-(S)-Phenylethyl
	iPr	iso-Propyl
30	TAC	1,3,5-Triazacyclohexan
	Tf	Triflat
	Xy	1,3-Xylol-1,3-diyl

Beispiel 1:

35 Herstellung von 1,3,5-Trioctyl-1,3,5-triazacyclohexan (Oc_3TAC)

100 g (0,774 mmol) Octylamin wurden in kleinen Portionen zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 20,2 g (0,673 mmol) Paraformaldehyd in 500 ml Toluol gegeben und danach zum Sieden erhitzt, 40 wobei das Paraformaldehyd in Lösung ging. Toluol und Wasser wurden abdestilliert. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum von flüchtigen Rückständen befreit und dann in 100 ml Methanol aufgenommen, über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum ent- 45 fernt. Das Produkt fiel als viskose klare Flüssigkeit in einer Ausbeute von 82,3 g (83 %) an.

Herstellung von $(\text{Oc}_3\text{TAC})\text{CrCl}_3$

In einem Kolben wurden 662 mg (1,768 mmol) $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ und 728 mg (1,855 mmol) Oc_3TAC vorgelegt. Dazu wurde 100 ml trockener Ether einkondensiert und die entstehende Suspension etwa eine halbe Stunde gerührt. Nach Filtration über eine Fritte wurde der Filtrerrückstand mit Ether gewaschen, bis das Filtrat keine grüne Färbung mehr zeigte. Das Produkt wurde gründlich im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 885 mg (98 %).

10

Beispiel 2:

Herstellung von 1,3,5-Tripentyl-1,3,5-triazacyclohexan (Am_3TAC)

4,35 g (49,9 mmol) n-Pentylamin wurden in kleinen Portionen zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 1,44 g (48 mmol) Paraformaldehyd in 50 ml Toluol gegeben und danach zum Sieden erhitzt, wobei das Paraformaldehyd in Lösung ging. Toluol und Wasser wurden abdestilliert. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum von flüchtigen Rückständen befreit und dann in 50 ml Methanol aufgenommen, über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt viel als viskose klare Flüssigkeit in einer Ausbeute von 4,47 g (15 mmol; 94 %) an.

25 Herstellung von $(\text{Am}_3\text{TAC})\text{CrCl}_3$

In einem Kolben wurden 532 mg (1,42 mmol) $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ und 458 mg (1,54 mmol) Am_3TAC vorgelegt. Dazu wurde 100 ml trockener Ether einkondensiert und die entstehende Suspension etwa eine halbe Stunde gerührt. Nach Filtration über eine Fritte wurde der Filtrerrückstand mit Ether gewaschen, bis das Filtrat keine grüne Färbung mehr zeigte. Das Produkt wurde gründlich im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 557 mg (86 %).

35 Beispiel 3:

Polymerisationen:

In einem 1-l-Autoklaven wurden die entsprechende MAO-Menge (als 30 %ige Lösung in Toluol, Hersteller: Albemarle) und 400 ml Isobutan vorgelegt. Nach Aufpressen von Ethylen bei zu einem Druck von 40 bar und Temperieren auf 70°C wurden jeweils die entsprechende Katalysatormenge über eine Schleuse zugegeben. Nach 60 min wurden die Polymerisationen durch Entspannen abgebrochen.

45 Daten zu den Polymerisationsbedingungen und den Produkteigenschaften können aus der Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1:

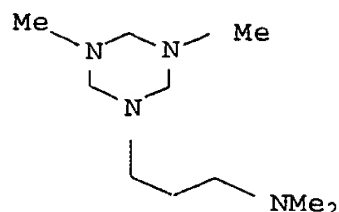
Probe	Menge	MAO	Al:Cr	T _p	Aktivität	Ausbeute	Dichte	Eta	M _w	Mn	Q
Komplex	[mg]	[mmol]		[°C]	[kg/molCrh]	[g] ([min])	[g/cm ³]	[dl/g]	[g/mol]	[g/mol]	-
(Am ₃ TAC) CrCl ₃	49 (107 μmol)	35	325	70	4130	74 (10)	0,9741	0,34	5282	1345	3,93
(OC ₃ TAC) CrCl ₃	6 (10 μmol)	5	500	70	14844	153 (60)	0,9585	0,73	39792	10608	3,75
(Am ₃ TAC) CrCl ₃	6 (13 μmol)	5	384	70	13083	172 (60)	0,966	1,21	40165	8894	4,52

Beispiel 4

Herstellung von $\text{Me}_2(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{TAC}$

5

10



Zu einer Mischung von 50 ml Methylaminlösung in Wasser (40 %, 580 mmol) und 34 ml N,N-Dimethyl-trimethylen-diamin (276 mmol) wurden unter Eiskühlung 140 g Formaldehydlösung in Wasser (37 %, 1.73 mol) gegeben. Innerhalb von 2 h wurden 250 g KOH zugegeben und noch 20 h gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Et_2O extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, eingeengt und bei ca. 10^{-2} Torr fraktioniert destilliert. Bei 50-60°C wurde das rohe Produkt als farblose Flüssigkeit abdestilliert. Ausbeute 9 g (16 %)

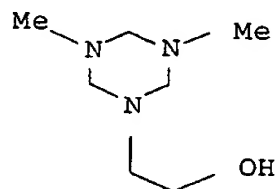
^1H NMR (CDCl_3 , 80 MHz): 3.03s (4H, MeNCH_2NR), 2.95s (2H, MeNCH_2NMe), 2.34t ($J = 7.3$ Hz, 2H, NCH_2), 2.08t ($J = 7$ Hz, 2H, CH_2NMe_2), 2.01s (6H, MeN), 1.98s (6H, NMe_2), 1.42m (2H, CCH_2C)

Beispiel 5

Herstellung von $\text{Me}_2(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)\text{TAC}$

30

35



1 ml Ethanolamin (17 mmol) wurden in 80 ml Me_3TAC gelöst und 12 h lang auf 130°C erwärmt (Gasentwicklung). Nach Abdestillieren des überschüssigen Me_3TAC (60°C/ 0.01 Torr) wurden 2 g Rohprodukt erhalten. Es wurden 10 ml Methylamin (40 % in Wasser) zugegeben, 12 h lang gerührt und dann wieder im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde durch kurzes Erhitzen mit einem Bunsenbrenner im Vakuum umkondensiert. Ausbeute: 1.2 g (46 %) eines farblosen Öls.

17

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): 5.35br (1H, HO), 3.50t (2H, HOCH₂), 3.14br (6H, NCH₂N), 2.79t (2H, NCH₂), 1.97s (6H, NMe₂)

Beispiel 6

5 Analog zu Beispiel 5 wurden aus 1 ml Ethanolamin (17 mmol) und 80 ml Et₃TAC 1.4 g ET₂(HOCH₂CH₂)TAC gewonnen:

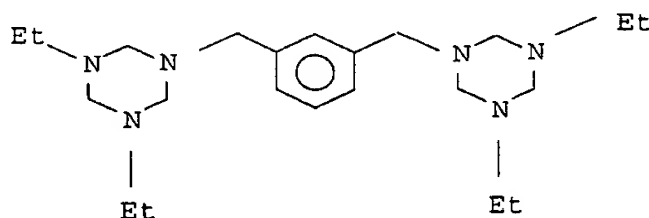
¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): 5.74br (1H, HO), 3.62t (2H, CH₂OH), 3.29br (6H, NCH₂N), 2.85t (2H, NCH₂CH₂OH), 2.24t (4H, NCH₂CH₃),
10 0.99q (4H, NCH₂CH₃),

Beispiel 7

Herstellung von 1,3 Di-(1-methylen-3,5-diethyl-1,3,5-triazacyclohexyl)-benzol

15

20



95 ml Ethylamin (70 % in Wasser, 1.13 mol) und 9 ml m-Xylylamin
25 (0,07 mol) wurden in 150 ml Ethanol gelöst und unter kräftigem Rühren und Wasserkühlung 39 g Paraformaldehyd (1.3 mol) zugegeben. Als alles Paraformaldehyd gelöst und die Mischung auf 20°C abgekühlt war, wurden das Lösungsmittel und Et₃TAC bei 70°C/0.01 Torr abdestilliert. Die verbleibende farblose, viskose
30 Flüssigkeit wurde mit dem Bunsenbrenner im Vakuum bis zu beginnendem Rauchen erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Öl in 50 ml Ether gelöst und durch eine kurze Säule mit neutralem Aluminiumoxid filtriert. Zum Trocken wurde die Lösung mit etwas Natrium über Nacht gerührt, erneut durch Aluminiumoxid filtriert und im Vakuum
35 das Lösungsmittel entfernt.
Ausbeute: 22 g (86 %)

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): 7.1-6.7 (4H, aromatische CH), 3.60t (4H, NCH₂), 3.29br (6H, NCH₂N), 2.42t (8H, NCH₂CH₃), 0.99q (12H,
40 NCH₂CH₃)

Beispiel 8

Herstellung von 1,3-Di-(1-methylen-3,5-dimethyl-1,3,5-triazacyclohexyl)-benzol

45

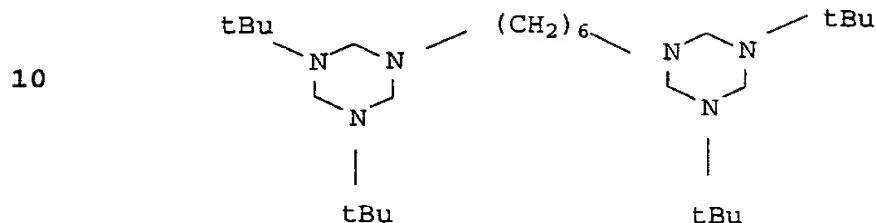
Die Synthese erfolgte analog zu Beispiel 7

18

^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): 7.4-6.9 (4H, aromatische CH), 3.67t (4H, NCH_2), 3.19br (6H, NCH_2N), 2.16s (12H, NMe_2)

Beispiel 9

- 5 Herstellung von 1,6-Di-(1-3,5-di-tert.-butyl-1,3,5-triazacyclohexyl)-hexan



Zu 39 g $^t\text{BuNH}_2$ (535 mmol) und 1.2 g 1,6-Diaminohexan (10 mmol) wurden unter Wasserkühlung 15 g Paraformaldehyd (500 mmol) gegeben. Nach 30 Minuten Rühren wurden 7.5 g KOH zugefügt und weitere 30 Minuten gerührt. Die organische Phase wurde abgenommen und bei 20 $100^\circ\text{C}/0.01$ Torr $^t\text{Bu}_3\text{TAC}$ abdestilliert. Der Rückstand wurde in 10 ml Pentan aufgenommen, filtriert und die Lösung auf -78°C (Trockeneis) gekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde abgetrennt, erneut mit 10 ml Pentan bei -78°C umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

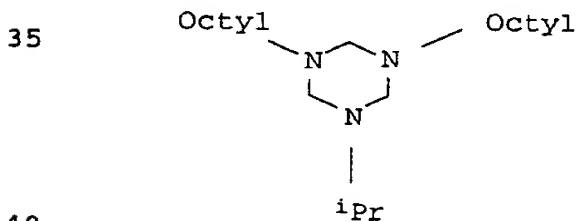
25 Ausbeute 2.6 g (50 %) eines farblosen Feststoffs, Fp. $85-90^\circ\text{C}$

^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): 3.44 br (4H, $^t\text{BuNCH}_2\text{N}^t\text{Bu}$), 3.33br (8H, $^1\text{BuNCH}_2\text{NCH}_2$), 2.39t (4H, NCH_2), 1.2-1.3m (8H, CH_2), 0.98s (18H, ^tBu)

30

Beispiel 10

Herstellung von 1-Isopropyl-3,5-octyl-1,3,5-triazacyclohexan



130g n-Octylamin (1.0 mol) wurden zu 120 g Formalin (37 % in Wasser) und 200 ml Methanol gegeben (Erwärmung) und 2h im Wasserbad gerührt. Nach Zugabe von 400 ml Hexan wurde die organische Phase 45 abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum von Lösungsmittel befreit. Es wurden 150 g eines farblosen Öls erhalten, daß gemäß

19

NMR aus einem Gemisch von OC_3TAC und 1-3,5-Dioctyl-oxa-3,5-diazacyclohexan besteht.

2.2 g dieser Mischung wurden mit 0.8 g Isopropylamin und etwas p-Toluolsulfonsäure versetzt. Nach 2 Tagen wurde die Mischung mit wässriger KOH, dann mit Wasser gewaschen, in Pentan gelöst, durch Aluminiumoxid filtriert und im Vakuum das Lösungsmittel entfernt. Es verblieb ein Gemisch aus OC_3TAC und ${}^i\text{PrOC}_2\text{TAC}$.

- 10 Eine Lösung des Gemisches in Toluol wurde mit Natrium getrocknet, filtriert, mit überschüssigem CrCl_3 und etwas Zink-Pulver versetzt und bis zum Siedepunkt erhitzt. Das CrCl_3 ging in Lösung (violett). Nach Abkühlen wurde erst mit CHCl_3 , dann mit Aceton auf einer Kieselgel-Säule chromatographiert. Die getrennten violetten
- 15 Banden von $[\text{OC}_3\text{TACCrCl}_3]$ und $[{}^i\text{PrOC}_2\text{TAC CrCl}_3]$ wurden gesammelt und das Lösungsmittel entfernt.

Beispiel 11

Herstellung von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan

- 20 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (0.1 ml, 0.71 mmol) (getrocknet über Molsieb) wurde zu einer Lösung von $(\text{THF})_3\text{CrCl}_3$ (117 mg, 0.47 mmol) in 20 ml THF bei Raumtemperatur zugegeben. Nach 30 min. Rühren, wurde der violette Niederschlag abfiltriert und mit
- 25 Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurde 122 mg (90 %) violettes Pulver erhalten (Schmelzpunkt 270°C (Zer.)).

Beispiel 12

Herstellung von 1,3,5-Tridodecyl-1,3,5-triazacyclohexan

- 30 103,5 g Dodecylamin (558 mmol) wurden in 200 ml Toluol gelöst und 16,75 g Paraformaldehyd (558 mmol) zugegeben. Nach 1 h Rühren wurde das Toluol/Wasser-Azeotrop abdestilliert bis ein Siedepunkt von 110°C erreicht war. Das restliche Toluol wurde am Rotations-
- 35 verdampfer abdestilliert, der Rückstand in 1 l Ethanol gelöst und auf -30°C gekühlt. Der entstandene farblose Feststoff wurde nach 2 h stehen bei -30°C gekühlt und der Feststoff nach Filtration mit dem ersten vereint. Nach Trocknen im Vakuum wurden 103g Do_3TAC (94 %) als farblose, viskose Flüssigkeit erhalten.

40

Schmelzpunkt 183°C

IR (KBr, v/cm^{-1}): 919m, 948m, 1020m, 1094m, 1114m, 1131m, 1157w, 1172w, 1216w, 1245w, 1261w, 1320w, 1327w, 1336w, 1360w, 1378w, 1396w, 1457m, 1469m, 2851s, 2872s, 2921s, 2954s

- 45 UV/Vis (THF) in nm (ϵ in $\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$): 718 (680), 505 (1280), 338

(3390)

Magnetisches Moment nach Evans: 3.80 μ_B

Herstellung von [1,3,5-Tridodecyl-1,3,5-triazacyclohexan]-chrom-
5 trichlorid

- a) Zu 2,02 g $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ (5,4 mmol) und 3,20 g DO_3TAC 5,4 mmol) wurden 40 ml Ether (über Na/Benzophenon) kondensiert und die Suspension 30 min. gerührt. Der violette Feststoff wurde
10 durch Filtration abgetrennt und mit Ether gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurden 3,65 g Produkt erhalten (90 %).
- b) 40,4 g DO_3TAC (68 mmol) wurden in 500 ml Toluol gelöst. Nach Abdestillieren von einigen ml Toluol (Siedepunkt 110°C) und
15 Abkühlen im Argonstrom wurden 11,4 g wasserfreies CrCl_3 (72 mmol) zugeben. Nach erneutem Abdestillieren von einigen ml Toluol und Abkühlen im Argonstrom wurden 1,0 g Zn-Pulver zugegeben. nach Abdestillieren des Toluols wurde violette,
20 feste Rückstand mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in Chloroform gelöst und über Kieselgel (200 ml) säulenchromatographisch gereinigt. Die mit Chloroform eluierbare violette Lösung wurde gesammelt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurden 36,3 g (71 %) des violetten Komplexes erhalten.

25

Beispiel 13

Herstellung von [1,3,5-Tricyclohexyl-1,3,5-triazacyclohexan]-va-
nadiumtrichlorid

- 30 Zu 600 mg $[\text{VCl}_3(\text{THF})_3]$ (1,6 mmol) und 590 mg Cyclohexyl₃TAC (1.8 mmol) wurden 10 ml THF (über Na/Benzophenon) kondensiert und die Suspension 60 min. gerührt. Der violette Feststoff wurde durch Filtration abgetrennt und mit 2 ml THF gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurden 0,65 g Produkt erhalten (80 %).

35 Schmelzpunkt 240 - 241°C.

^1H NMR (200 MHz, $\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{CDCl}_3(1:2)$): δ 32.4 (3H, $\Delta\nu_{1/2}$ 80 Hz),
2.82 (6H, $\Delta\nu_{1/2}$ 37 Hz), 2.08 (6H, $\Delta\nu_{1/2}$ 70 Hz), 1.07 (3H, $\Delta\nu_{1/2}$
15 Hz), 0.98 (3H, $\Delta\nu_{1/2}$ 21 Hz), 0.92 (6H, $\Delta\nu_{1/2}$ 14 Hz), -0.07 (6H, $\Delta\nu_{1/2}$ 17 Hz), -3.66 (3H, $\Delta\nu_{1/2}$ 180 Hz), -4.16 (3H, $\Delta\nu_{1/2}$ 82 Hz)

40

IR (KBr, v/cm^{-1}): 442m, 518w, 540s, 841m, 896m, 918s, 948s, 974s,
988s, 1017s, 1032s, 1042m, 1053s, 1068s, 1078sm, 1095s, 1120s,
1152m, 1171s, 1193m, 1199s, 1211m, 1257m, 1277m, 1312m, 1337m,
1351m, 1380s, 1395m, 1408m, 1447s, 1452s, 1465s, 1485m,

45 2853s, 2929s, 2964s, 2991m

Reflectance-UV/vis (KBr-Preßling) in nm: 853, 546, 408

Beispiel 14

Herstellung von [1,3,5-Trioctyl-1,3,5-triazacyclohexan]-chrom-tris-triflat

- 5 Zu 1,1 g [(Octyl₃TAC)CrCl₃] (1,9 mmol) wurden 10 ml Trifluormethan-sulfonsäure (TfOH) kondensiert. Während des Auftauens löste sich der Komplex mit türkiser Farbe in der Säure unter Gasentwicklung (HCl). Das Gas wurde kontinuierlich im Vakuum bei Raumtemperatur abdestilliert. Nach Waschen mit Ether und Trocknen im Vakuum wur-
- 10 den 1,2 g (70 %) des türkisfarbenen Produktes erhalten.

Beispiel 15

Herstellung von 1-Benzyl-3,5-dimethyl-1,3,5-triazacyclohexan

- 15 9 ml Benzylamin (82 mmol) und 100 ml Methylamin (40%-ig in Wasser, 1,2 mol) wurden in 500 ml Ethanol gelöst und 40 g Paraformaldehyd (1,33 mol) zugegeben und gerührt. Nach Auflösen des Paraformaldehyd und Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand bei 80 -
- 20 90°C/1,3 Pa destilliert. Das Destillat wurde in Pentan gelöst und mit Natrium 48 h lang gerührt. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleiben 5 g (30 %) eines farblosen Öls.

- 25 MS (70 eV, 80°C): 205 (M⁺, 34 %), 204 (-H)⁺, 23 %), 162 ((M-(H₂C=NMe))⁺, 58 %)
- ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.3-7.1 (5H, Ph), 3.7s (2H, CH₂Ph), 3.2br (6H, Ring-CH₂), 2.2s (6H, Me)
- ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 139.6, 128.4, 128.0, 126.7 (Ph), 78.3,
- 30 74.7 (Ring-CH₂), 56.6 (CH₂Ph), 39.9 (Me)

- IR (KBr, v/cm⁻¹): 461m, 481m, 699m, 743m, 836m, 862s, 917m, 982s, 1003m, 1009m, 1028m, 1050s, 1062s, 1076s, 1114m, 1144m, 1195s, 1234m, 1263w, 1311w, 1361m, 1384m, 1396s, 1418s, 1427s, 1453w,
- 35 1469m, 1495s, 1585s, 1605s, 1682s, 2601s, 2627s, 2642s, 2684s, 2726s, 2790w, 2838s, 2852s, 2939w, 2965m, 3027s, 3061s

Herstellung von [1-Benzyl-3,5-dimethyl-1,3,5-triazacyclohexan]chromtrichlorid

40

- 1,0 g (Benzyl)Me₂TAC (4,9 mmol) und 1,8 g CrCl₃(THF)₃ (4,8 mmol) wurden in 20 ml Diethylether gerührt. Nach 30 min. wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, dreimal erneut Ether zugegeben und im Vakuum entfernt, dann mit Ether gewaschen und im Vakuum
- 45 getrocknet. Es wurden 1,2 g violette [(Benzyl)Me₂TAC)CrCl₃] (68 %) erhalten, Schmelzpunkt 244 - 246°C.
- MS (70 eV, 200°C): 290 ((M-2(HCl))⁺, 1 %)

22

Elementaranalyse (ber.): C 38.8 (39.6), H 5.7 (5.3), N 10.9 (11.6), Cl 28.7 (29.3)

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 413m, 422m, 470m, 512s, 558m, 660m, 708m, 769m,
 5 884m, 888m, 892m, 897m, 924w, 944w, 962m, 971m, 1009w, 1028m,
 1070m, 1103w, 1118w, 1139m, 1164w, 1186m, 1205m, 1259w, 1278w,
 1304m, 1341m, 1366s, 1384s, 1424m, 1453m, 1465w, 1480s, 1496s,
 1584s, 1640s, 1685s, 2795m, 2876m, 2929s, 2980s, 3005s, 3029s,
 3061m, 3086m, 3106m

10

Beispiel 16

Herstellung von 1,3-Dimethyl-5-octyl-1,3,5-triazacyclohexan

9 ml Octylamin (55 mmol) und 100 ml Methylamin (40 %-ig) in Was-
 15 ser, 1.2 mol) wurden in 500 ml Ethanol gelöst und 40 g Paraform-
 aldehyd (1.33 mol) zugegeben und gerührt. Nach Auflösen des Para-
 formaldehyd und Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungs-
 mittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand bei
 90°C/1.3 Pa destilliert. Das Destillat wurde in Pentan gelöst und
 20 mit Natrium 48 h lang gerührt. Nach Filtration und Entfernen des
 Lösungsmittels im Vakuum verblieben 8 g (65 %) eines farblosen
 Öls.

MS (70 eV, 23°C): 226 ((M-H)⁺, 4 %) 184 ((M-H₂C=nMe)⁺, 10 %)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 3.2br (6H, Ring-CH₂), 2.5t (2H,

25 N-CH₂C₇H₁₅), 2.2s (6H, Me), 1.2-1.4 (12H, N-CH₂C₆H₁₂Me), 0.8t (3H,
 N-CH₂C₆H₁₂Me)

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ 78.3, 75.2 (Ring-CH₂), 52.5 (N-CH₂C₇H₁₅),
 40.0 (Me), 31.6, 29.3, 29.1, 27.8, 27.2, 22.5, 13.9 (N-CH₂C₇H₁₅)

30 IR (KBr, ν/cm^{-1}): 724m, 834m, 860m, 864m, 915m, 981w, 1003s,
 1026m, 1049m, 1116s, 1147s, 1234m, 1262s, 1370m, 1385m, 1426w,
 1444w, 1467m, 2596m, 2626m, 2726s, 2786s, 3854s, 2927s, 2953s

Herstellung von [1,3-Dimethyl-5-octyl-1,3,5-triazacyclohe-

35 xan]chromtrichlorid

1,5 g (Octyl)Me₂TAC (6.6 mmol) und 2,4 g CrCl₃(THF)₃ (6.4 mmol)
 wurden in 20 ml Diethylether gerührt. Nach 30 min. wurde das
 Lösungsmittel im Vakuum entfernt, dreimal erneut Ether zugegeben
 40 und im Vakuum entfernt, dann mit Ether gewaschen und im Vakuum
 getrocknet. Es wurden 2,1 g violette [(Octyl)Me₂TAC(CrCl₃)] (82
 %) erhalten, Schmelzpunkt 187°C.

MS (70 eV, 200°C): 312 ((M-2(HCl))⁺, 1 %)

daneben etwas 410 ((M'-2(HCl))⁺) von [(Octyl)₂MeTAC(CrCl₃)]

45 Elementaranalyse (ber.): C 41.3 (40.5), H 7.7 (7.6), N 10.7
 (10.9), Cl 25.5 (27.6)

23

berechnet für Gemisch mit 8 % [$((\text{Octyl})_2\text{MeTAC})\text{CrCl}_3$]: C 41.4, H 7.7, N 10.7, Cl 27.0

IR (KBr, v/cm^{-1}): 420m, 512w, 531s, 535s, 539s, 543s, 724s, 925w, 1006w, 1083w, 1116w, 1168m, 1236s, 1257m, 1281s, 1378s, 1418s, 1469m, 1642s, 1687s, 2855s, 2927m, 2956s

Beispiel 17

Herstellung von [1,3,5-Tri(S-1-Phenylethyl)-1,3,5-triazacyclohe-
10 xan]chromtrichlorid

540 g [$\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$] (1.45 mmol) und 550 mg (S-Phet) $_3$ TAC (1.38 mmol) wurden in 20 ml THF 7 Tage lang gerührt bis eine Probe der Suspension in Wasser eine farblose Lösung mit violetter Nieder-
15 schlag ergab. Nach Zugabe von 60 ml Wasser wurde der violette Feststoff durch Filtration abgetrennt und mehrmals mit Ether gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum (40°C, 2 h) wurden 680 mg Produkt erhalten (90 %).

Schmelzpunkt 313°C (langsame Zersetzung ab 250°C)

20 Spezifische Drehung in CH_2Cl_2 ($c = 0.2 \text{ g}/100 \text{ ml}$) : $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -286^\circ$
IR (KBr, v/cm^{-1}): 473m, 480m, 507m, 533m, 564s, 583m, 618m, 652m, 658m, 670m, 704s, 710s, 753s, 769m, 780s, 833m, 854m, 890m, 931s, 974s, 996s, 1009s, 1027s, 1032s, 1042s, 1055s, 1080s, 1105s, 1158s, 1168s, 1193m, 1204s, 1212s, 1231m, 1257s, 1310m, 1356m,
25 1366m, 1386s, 1394m, 1403m, 1453s, 1477m, 1497s, 1583m, 1602m, 1617m, 1899, 1974m, 1995m, 1865s, 2937s, 2979s, 3005m, 3028m, 3036m, 3062m

UV/Vis (THF) in nm (ϵ in $\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$): 739 (140), 526 (280), 342 (23)

30

Beispiel 18 bis 38

Durchführung der Polymerisationsversuchen

Die Polymerisationsversuche wurden unter Argon mit jeweils zwi-
35 schen 5 bis 20 μmol der Komplexe (siehe Tabelle 2) in 250 ml absolutem Toluol bei 40°C durchgeführt.

Bei den Aktivierungsversuchen mit MAO wurde jeweils die angegebene Menge des 1,6 molaren MAO in Toluol gemäß Tabelle 2 zugege-
40 ben. Bei der Aktivierung mit Borat wurde die entsprechende Menge an DMAB (Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat) zugegeben, auf 70°C erhitzt und anschließend mit Tibal (Triisobutylaluminium) gemäß Tabelle 2 versetzt. Die Lösung wurde wieder auf 40°C abgekühlt. Dann wurde ca. 20 bis 40 l/h Ethylen für eine
45 Stunde durchgeleitet (bei Atmosphärendruck). Bei den Copolymerisationsversuchen wurde vor dem Ethylendurchleiten 5 ml Hexen vorgelegt, dann Ethylen durchgeleitet und die Restmenge an Hexen

24

innerhalb von 15 min. über einen Tropftrichter zudosiert. Bei Verwendung von Buten wurde zusammen mit dem Ethylen ca. 10 bis 20 l/h Buten durchgeleitet.

- 5 Die Reaktion wurde durch Zugabe eines Gemisches aus 15 ml konzentrierter Salzsäure und 50 ml Methanol abgestoppt und 15 min. nachgerührt. Nach Zugabe von 250 ml Methanol wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 70°C getrocknet. In Tabelle 2 sind Polymerisations- bzw. die Produktdaten zusammengefaßt.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 2

Bsp.	Komplex	Menge Komplex		MAO [mmol]	Al:Cr	Cr:B ¹	Comonomer [ml]	T _p [°C]	Aktivität [Kg/molCr·h]
		[mg]	[μmol]						
18	[Am ₃ TAC]CrO ₃	6,5	14,3	5,3	370:1	-	-	43	552
19	[Am ₃ TAC]CrO ₃	7,0	14,9	5,3	355:1	-	-	40	52,7
20	[OC ₃ TAC]CrTf ₃	13,7	14,8	5,3	360:1	-	-	40	554
21	[OC ₃ TAC]CrCl ₃	8,8	15,1	5,3	350:1	-	-	40	490
22	[tBu ₃ TAC]CrCl ₃	6,5	15,7	5,3	340:1	-	-	40	7,9
23	[tBu ₃ TAC]CrCl ₃	12,8	30,9	10,5	343:1	-	-	40	38,8
24	[Me ₂ DoTAC]CrCl ₃	12,7	15,2	5,3	350:1	-	-	40	3,3
25	[Do ₃ TAC]CrCl ₃	12,5	16,6	5,3	320:1	-	-	40	717
26	[Do ₃ TAC]CrCl ₃	15,2	20,2	-	80:1	1:1,5	(C ₆) ₂ 30	40	390
27	[Do ₃ TAC]CrCl ₃	23,2	30,9	-	18,6:1	1:1,44	-	40	324
28	[Do ₃ TAC]CrCl ₃	15,5	20,6	-	60:1	-	-	40	85
29	[Cy ₃ TAC]CrCl ₃	11,9	15,2	5,3	348:1	-	-	40	5,3
30	[Me ₃ TAC]CrCl ₃	4,8	16,7	7,9	473:1	-	-	40	455
31	[Me ₃ TAC]CrCl ₃	5,2	18,1	-	50:1	1:1,68	-	40	590
32	[Cy ₃ TAC]VCl ₃	8,3	16,9	10,6	627:1	-	-	40	5,3
33	[(iPr-TAC) ₂ XY]CrCl ₃	11,6	15,2	5,3	348:1	-	-	40	6,6
34	[PhEt ₃ TAC]CrCl ₃	8,7	15,6	5,49	352:1	-	-	40	135

Bsp.	Komplex	Menge Komplex		MAO	Al:Cr	Cr:B ¹	Comonomer	T _p	Aktivität
35	[B ₂ TAC]CrCl ₃	9,2	17,8	6,3	354:1	-	-	40	15,2
36	[B ₂ TAC]CrCl ₃	11,2	21,7	-	28:1	1:1,44	-	40	5,5
37	[Do ₃ TAC]CrCl ₃	12,5	16,7	5,85	350:1	-	(C ₄) ²	40	215
38	[PhEt ₃ TAC]CrCl ₃	10,3	18,4	5,54	300:1	-	(C ₆) ² 30	40	180

Bsp.	Ausbeute		Dichte	Eta	Mw	Mn	Q	C ₆ ³	m.p.	CH ₃ /1000
	[g]	[min]	[g/cm ³]	[dl/g]	[g/mol]	[g/mol]		[%]	[°C]	[/1000C]
18	7,9	60	-	2,62	133258	12047	11,06	-	135,9	<1
19	52,7	60	0,9565	6,97	812171	19081	42,56	-	144,5	1,3
20	8,2	60	-	1,38	131969	15165	8,70	-	134,7	1,7
21	7,4	60	0,9610	1,05	28676	7641	3,75	-	130,7	2,0
22	0,124	60	-	4,36	-	-	-	-	-	-
23	1,20	60	0,9661	0,17	2599	1459	1,78	-	122,8	11,8
24	0,05	60	-	3,5	-	-	-	-	-	-
25	11,9	60	0,9570	1,04	27967	9804	2,085	-	128,9	2,6
26	7,9	60	0,9458	3,83	-	-	-	1,7	125,1	8,7
27	10	60	0,9621	0,65	23078	7317	3,15	-	128,8	3,0
28	1,75	60	0,9492	14,69	-	-	-	-	139,7	<1
29	0,08	60	-	17,2	-	-	-	-	-	-
30	7,6	60	0,09595	1,68	37004	12008	3,08	-	132,6	1,7
31	7,1	60	0,9631	2,66	208752	4834	43,2	-	135,2	1,3

Bsp.	Ausbeute		Dichte	Eta	Mw	Mn	Q	C6 ³	m.p.	CH ₃ /1000
32	0,09	60	-	6,22	-	-	-	-	-	-
33	0,1	60	-	8,12	-	-	-	-	-	-
34	2,1	60	0,9661	0,59	19879	6613	3,01	-	129,7	2,9
35	0,27	60	-	24,0	-	-	-	-	-	-
36	0,12	60	-	25,3	-	-	-	-	-	-
37	3,6	60	0,9504	3,87	-	-	-	-	137	3,2
38	3,3	60	0,9469	1,69	124363	13989	8,89	1,3	126,1	3,5

1 Aktivierung erfolgt durch Zugabe von N,N-Dimethylaniliniumtetra(pentafluorphenyl)borat

2 C₆ = 1-Hexen

C₄ = 1-Buten

3. C₆ = 1-Hexen Einbau im Polymer

Beispiele 39 bis 45

- Die Polymerisationen wurden in einem mit Kontaktthermometer,
5 Rührer mit Teflonblatt, Heizpilz und Gaseinleitungsrohr
versehene 11-Vierhalskolben durchgeführt. Unter Argon wurde je-
weils zwischen 10 und 20 μm $(\text{D}_3\text{TAC})\text{CrCl}_3$ in 250 ml absolutem
Toluol bei 40°C vorgelegt. Dann wurde die in Tabelle 3 angegebene
Menge an Dimethylanilium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat zugege-
10 ben, auf 70°C erhitzt und anschließend mit Tibal (Triisobutyl-
aluminium) im Verhältnis Cr : Al = 1 : 50 versetzt. Die Lösung
wurde wieder auf 40°C abgekühlt und anschließend ca. 20 bis 40 l/h
Ethylen für 20 bis 60 Minuten durchgeleitet.
- 15 Die Reaktion wurde durch Zugabe eines Gemisches aus 15 ml konzen-
trierter Salzsäure und 50 ml Methanol abgestoppt und 15 min nach-
gerührt. Dann wurden 250 ml Methanol zugegeben, weitere 15 min
gerührt, abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 70°C getrock-
net. In der Tabelle 3 sind die Polymerisations- bzw. Produktdaten
20 zusammengefasst.

25

30

35

40

45

Tabelle 3:

Bsp.	Komplex [μmol]	Cr:B*	Ausbeute [g] ([min])	Aktivität [kgPE/molCr·h]	Eta [dl/g]	CH ₃ /1000 C	Dichte [g/cm ³]	m.p. [°C]
39	18,6	1:1,6	6,3 (60)	338	0,97	2,3	0,9631	-
40	20,4	1:3,7	9,7 (60)	475	4,45	1,9	0,9535	-
41	19,2	1:5,2	7,9 (60)	411	2,63	2	0,9566	-
42	20,4	1:9,8	18 (30)	1765	17,14	<1	0,9313	140,2
43	19,05	1:9,8	13,6 (30)	1428	12,49	1	0,9448	137,4
44	18,8	1:15	15,6 (20)	2502	19,21	<1	0,9317	142,8
45	10,13	1:10,2	16,5 (35)	2790	20,78	<1	0,9308	140,1

* Aktivierung erfolgte durch Zugabe von N,N-Dimethylanilinumtetra(pentafluorophenyl)borat

Beispiel 46

Trägerung auf Polystyrol

- 5 Polystyrol (102 g) wurde in 700 ml Toluol suspendiert und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Polystyrol abfiltriert und einen Tag mit 800 ml Diethylether gerührt. Das Polystyrol wurde erneut abfiltriert und anschließend in 800 ml Methanol suspendiert. Nach erneuter Filtration wurde nochmals mit 800 ml Me-
- 10 thanol suspendiert und erneut abfiltriert. Das so erhaltene Polystyrol wurde im Vakuum getrocknet. So konnten in der Regel gereinigtes Polystyrol in ca. 90 Gew.% Ausbeute erhalten werden.

- Zu einer Mischung aus 863 mg $(\text{D}_3\text{TAC})\text{CrCl}_3$, 50,1 ml Methylalumoxan
- 15 (30 Gew.-% in Toluol) (Al:Cr = 200:1) und 5 ml Toluol wurden 11,5 g Polystyrolträgermaterial zugegeben und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Trocknen im Vakuum wurden 27,4 g geträgerter Katalysator mit einer Beladung von 100 $\mu\text{mol/g}$ Träger erhalten.

20 Beispiele 47 bis 51

- Die Polymerisationen wurden in einem 10l-Rührautoklaven durchgeführt. Unter Stickstoff wurde bei Raumtemperatur 100 mg Tibal (Triisobutylaluminium) in den Autoklaven gegeben, dann wurden 4 l
- 25 Isobutan zudosiert. Zur Copolymerisation von Buten wurde zusätzlich noch 400 ml Buten einkondensiert. Danach wurde unter Rühren auf 70°C erwärmt und anschließend die in Tabelle 4 angegebene Einwage des geträgerten Katalysators mit einem Ethylenüberdruck eingepresst. Dann wurde der Reaktordruck mit Ethylen auf einen
- 30 Enddruck von 40 bar erhöht und die Polymerisation eine Stunde weitergeführt.

- Die Reaktion wurde durch Entspannen des Reaktors beendet und die Produkte ausgetragen. In der Tabelle 4 sind die Polymerisations-
- 35 bzw. Produktdaten zusammengefasst.

Tabelle 4

Bsp.	Einwaage [mg]	Ausbeute [g]	t(Poly) ¹ [min]	Aktivität [Kg/molCr·h]	C ₄ ² [ml]	H ₂ [bar]	Dichte [g/cm ³]	Eta [dl/g]	HLMT [g/10min]
47	1200	300	70	250	-	-	0,9546	1,00	209,8
48	650	350	40	540	-	-	0,9568	0,93	325
49	902	700	30	800	400	5	0,9640	0,31	
50	410	400	90	1000	400	5	0,9643	0,35	
51	598	950	90	1600	400	-	0,9547	2,67	

¹ t(Poly): Polymerisationszeit² C₄: 1-Buten

Beispiel 52

Trägerung auf Kieselgel

Als Kieselgel wurde ES70X der Firma Crossfield verwendet.

5

Beispiel 52

Zu 375 mg (Do_3TAC) CrCl_3 (0,5 mmol) gelöst in 21,76 ml Toluol wurden 32,3 ml MAO (1,55 M in Toluol) (50 mmol) gegeben und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 5 g Kieselgel (600°C calciniert) zum Reaktionsgemisch zugegeben und die so erhaltene Suspension 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde über Nacht ruhen gelassen, der Feststoff anschließend abfiltriert und anschließend zweimal mit Heptan gewaschen. Der so isolierte Feststoff wurde im Vakuum getrocknet. Ausbeute 8,2 g geträgerter Katalysator.

15

Beispiel 53 und 54

Die Polymerisationen wurden in einem 10l-Rührautoklaven durchgeführt. Unter Stickstoff wurde bei Raumtemperatur Tibal (Triisobutylaluminium) in den Autoklaven gegeben, dann wurden 4 l Isobutan einkondensiert und gegebenenfalls 100 ml Hexen zugegeben. Danach wurde unter Rühren auf 70°C erwärmt und anschließend die in Tabelle 4 angegebene Einwaage des geträgerten Katalysators aus Beispiel 52 mit einem Ethylenüberdruck eingepresst. Dann wurde der Reaktordruck mit Ethylen auf einen Enddruck von 40 bar erhöht und die Polymerisation 90 Minuten weitergeführt.

20

25

Die Reaktion wurde durch Entspannen des Reaktors beendet und die Produkte ausgetragen. In der Tabelle 5 sind die Polymerisations- bzw. Produktdaten zusammengefasst.

30

Beispiel 55

Zu 375 mg (Do_3TAC) CrCl_3 (0,5 mmol) gelöst in 300 ml Toluol wurden 808 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat (1 mmol) gegeben und auf 75°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 5 g Kieselgel (600°C calciniert) zum Reaktionsgemisch zugegeben. Dann wurde die Suspension eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Ausbeute 6,5 g geträgerter Katalysator (5% Resttoluol).

35

40

Die Polymerisationen wurden in einem 1l-Rührautoklaven durchgeführt. Unter Stickstoff wurde bei Raumtemperatur die in Tabelle 5 angegebene Menge TEAL (Triethylaluminium) in den Autoklaven gegeben, dann wurden 400 ml Isobutan zudosiert. Danach wurde unter Rühren auf 70°C erwärmt und anschließend die in Tabelle 5 angegebene Einwaage des geträgerten Katalysators aus Bsp. 55 mit einem Ethylenüberdruck eingepresst. Dann wurde der Reaktordruck mit

45

Ethylen auf einen Enddruck von 40 bar erhöht und die Polymerisation eine Stunde weitergeführt.

Die Reaktion wurde durch Entspannen des Reaktors beendet und die 5 Produkte ausgetragen. In der Tabelle 5 sind die Polymerisations- bzw. Produktdaten zusammengefasst.

Beispiel 56

Zu 675 mg $(\text{Do}_3\text{TAC})\text{CrCl}_3$ (0,9 mmol) gelöst in 50 ml Toluol wurden 10 1454 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat (1,8 mmol) gegeben und auf 80°C erwärmt. Nach Abkühlen auf 50°C wurden 6 g Kieselgel (600°C calciniert) zum Reaktionsgemisch zugegeben. Dann wurde die Suspension 30 Minuten bei 80°C gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Ausbeute 7,6 g 15 geträgerter Katalysator.

Die Polymerisation wurde wie in Beispiel 55 unter Verwendung des geträgerten Katalysators aus Beispiel 56 durchgeführt. Polymerisationsbedingungen und Produktdaten können aus Tabelle 5 ent- 20 nommen werden.

Beispiel 57

Zu 225 mg $(\text{Do}_3\text{TAC})\text{CrCl}_3$ (0,3 mmol) gelöst in 50 ml Toluol wurden 485 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat (0,6 25 mmol) gegeben und auf 75°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 6 g Kieselgel (600°C calciniert) zum Reaktionsgemisch zugegeben. Dann wurde die Suspension eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann 2 Stunden ruhen gelassen und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Ausbeute 6,8 g geträgerter Ka- 30 talysator.

Die Polymerisation wurde wie in Beispiel 55 unter Verwendung des geträgerten Katalysators aus Beispiel 57 durchgeführt. Polymerisationsbedingungen und Produktdaten können aus Tabelle 5 ent- 35 nommen werden.

Beispiel 58

Zu 450 mg $(\text{Do}_3\text{TAC})\text{CrCl}_3$ (0,6 mmol) gelöst in 50 ml Toluol wurden 970 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat (1,2 40 mmol) gegeben und auf 75°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 6 g Kieselgel (welches 6h bei 130°C im Vakuum erhitzt worden war) zum Reaktionsgemisch zugegeben. Dann wurde die Suspension eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann 2 Stunden ruhen gelassen und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum ent- 45 fernt. Ausbeute 7,2 g geträgerter Katalysator.

Die Polymerisation wurde wie in Beispiel 55 unter Verwendung des geträgerten Katalysators aus Beispiel 58 durchgeführt. Polymerisationsbedingungen und Produktdaten können aus Tabelle 5 entnommen werden.

5

Beispiel 59

Zu 450,2 mg $(\text{D}_3\text{TAC})\text{CrCl}_3$ (0,6 mmol) gelöst in 100 ml Toluol wurden 970 mg Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat (1,2 mmol) gegeben und auf 80°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden erst 15 ml Tibal (2M in Toluol) (15 mmol) und anschließend 6 g Kieselgel (600°C calciniert) zum Reaktionsgemisch zugegeben. Dann wurde die Suspension 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Ausbeute 12,6 g geträgerter Katalysator.

15

Die Polymerisation wurde wie in Beispiel 55 unter Verwendung des geträgerten Katalysators aus Beispiel 59 durchgeführt. Polymerisationsbedingungen und Produktdaten können aus Tabelle 5 entnommen werden.

20

25

30

35

40

45

Tabelle 5

Bsp.	Einwaage [mg]	TEAL ¹ [mg]	Ausbeute [g]	t (Poly) ² [min]	Produktivität [gPE/gKat]	C ₆ ³ [ml]	Tp [°C]	Dichte [g/cm ³]	Eta [dl/g]	% C ₆ ⁴ [%]
53	721	150	600	90	830	-	70	0,9554	5,08	
54	1100	150	750	90	700	100	70	0,9547	3,47	1
55	94	50	128	60	1360	-	40-70	0,9453		
56	132	50	90	60	680	-	70	0,9406		
57	107	50	31	60	290	-	70	0,9466		
58	101	50	47	60	465	-	70			
59	141	20	51	60	360	-	70			

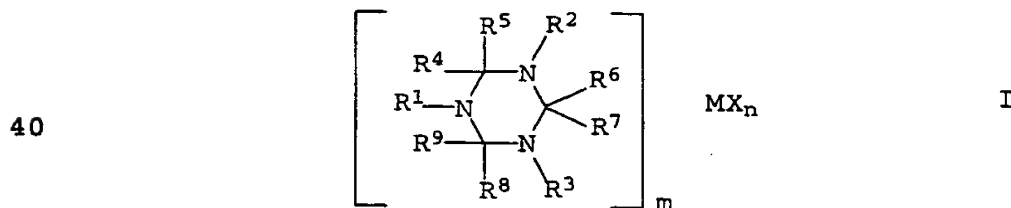
1 TEAL: Triethylaluminium

2 t (Poly): Polymerisationszeit

3 C₆: 1-Hexen4 % C₆: Gew.% C₆ im Polymer

Patentansprüche

1. Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen mit-
 5 einander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysatorsystems vornimmt, welches die folgenden Komponenten enthält:
 - 10 A) einen Komplex eines Übergangsmetalls mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden oder entsprechenden Liganden, bei denen eines oder mehrere der Ringstickstoffatome durch Phosphor- oder Arsenatome ersetzt sind, und
 - 15 B) gewünschtenfalls eine oder mehrere Aktivatorverbindungen.
2. Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen mit-
 20 einander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen bei Temperaturen von 20 bis 300°C und Drücken von 5 bis 4000 bar, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es die folgenden Verfahrensschritte enthält:
 - 25 a) Kontaktieren eines Komplexes eines Übergangsmetalls mit einem oder zwei substituierten oder unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden (A) mit mindestens einer Aktivatorverbindung (B),
 - 30 b) Kontaktieren des Reaktionsproduktes aus Schritt (a) mit den olefinisch ungesättigten Verbindungen unter Polymerisationsbedingungen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
 35 man als Komponente (A) eine Verbindung der allgemeinen Formel I



45 einsetzt, in welcher die Variablen die folgende Bedeutung haben:

M ein Übergangsmetall der Gruppen 4 bis 12 des Periodensystems,

5 R¹-R⁹ Wasserstoff oder Si- oder C-organische Substituenten mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei zwei geminale oder vicinale Reste R¹ bis R⁹ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, wobei, wenn m gleich 2 ist, ein Rest R¹-R⁹ von jeweils einem Triazacyclohexanring zusammen mit einem dieser Substituenten
10 des anderen Triazacyclohexanringes auch ein Brückenglied zwischen den beiden Ringen darstellen kann,

X Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Trifluoracetat, BF₄⁻, PF₆⁻, oder sperrige nichtkoordinierende Anionen,
15

m 1 oder 2,
20

n eine Zahl von 1 bis 4, welche der Oxidationsstufe des Übergangsmetalles M entspricht.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß M ein Übergangsmetall der Gruppe 6 des Periodensystems ist.
25

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere Gemische von Ethylen mit C₃- bis C₈- α -Olefinen einsetzt.
30

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivatorverbindung (B) ein Alumoxan einsetzt.
35

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivatorverbindung (B) ein Boran oder Borat mit mindestens 2 substituierten Arylresten einsetzt.

40 8. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Reste R¹, R² oder R³ von den übrigen dieser Reste unterschiedlich ist.

9. Katalysator zur Polymerisation von Olefinen, enthaltend mindestens einen Übergangsmetallkomplex (A) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, oder 8 und gewünschtenfalls eine oder mehrere Aktivatorverbindungen (B) und ein Trägermaterial.

5

10. Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation oder Copolymerisation in Gegenwart eines Katalysators gemäß Anspruch 9 durchführt.

10

11. Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Reste R^1 , R^2 oder R^3 von den übrigen dieser Reste unterschiedlich ist.

15

12. Übergangsmetallkomplex der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß m gleich 2 ist und ein Rest R^1 - R^9 von jeweils einem Triazacyclohexanring zusammen mit einem dieser Substituenten des anderen Triazacyclohexanrings im Brückenglied zwischen den beiden Ringen darstellt.

20

13. Verwendung eines Komplexes eines Übergangsmetalls gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, 11 oder 12 bei der Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen.

25

30

35

40

45

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02716

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F10/00 C08F4/625

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 129, no. 18, 2. November 1998 (1998-11-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 231170, TANI, KAZUhide ET AL: "Preparation of.alpha.-olefin polymers by the use of vanadium or chromium complex catalysts" XP002139748 in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung & JP 10 231317 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD., JAPAN) 2. September 1998 (1998-09-02) --- -/-	1-13

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juni 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Parry, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02716

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>KOEHN, RANDOLF D. ET AL: "The Chemistry of 1,3,5-Triazacyclohexane Complexes. 7. Synthesis and Characterization of the Cobalt(II) Methoxide Core $\{Co_3(OMe)_4\}^{2+}$" INORG. CHEM. (1997), 36(26), 6064-6069, XP000914247</p> <p>* scheme 1 *</p> <p>Zusammenfassung; Abbildung 1</p> <p>-----</p>	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte: onal Application No

PCT/EP 00/02716

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10231317 A	02-09-1998	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

T16

REC'D 18 MAY 2001

WIPO

PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/049854	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02716	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 28/03/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 29/03/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08F10/00		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		



1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 1 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 05/08/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 16.05.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Lippert, S Tel. Nr. +49 89 2399 8514 

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-35 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-8 ursprüngliche Fassung

9-13 eingegangen am 05/03/2001 mit Schreiben vom 02/03/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02716

☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-13 Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-13 Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-13 Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ad V:

1. Der beanspruchte Gegenstand ist neu gegenüber den im Recherchenreport und in der Anmeldung zitierten Dokumenten, da keines dieser Dokumente die technischen Merkmale der Erfindung offenbart, Art.33(2) PCT.

JP-A-10 231317 (D1), abstract, offenbart einen substituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-chromkomplex mit Tris(pentafluorophenyl)boran, der mit Aluminiumalkyl als Katalysator zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt wird. Es wird in D1 kein Verfahren zur Copolymerisation beschrieben, deshalb ist Neuheit der Ansprüche 1-8 gegeben. D1 nennt auch kein Trägermaterial (vgl. Ansprüche 9,10) bzw. werden in D1 auch nicht die bestimmten Übergangsmetallkomplexe, wie in den Ansprüchen 11-13 definiert, offenbart.

Köhn R.D. et al, Inorg. Chem. **1997**, 36, Seiten 6064-69 (D2) beschreibt die Synthese von 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-Triazacyclohexankomplexen, erwähnt jedoch keine Katalysatorwirkung zur Olefinpolymerisation.

2. Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen, zu finden, welches auf einem einfach herstellbaren Katalysatorsystem mit guter Polymerisationsaktivität beruht und Polymere mit höherem Molekulargewicht und engerer Molekulargewichtsverteilung gegenüber dem nächstliegenden Stand D1 liefert. Die Lösung ist das in Anspruch 1 oder 2 definierte Verfahren unter Verwendung eines bestimmten Übergangsmetallkomplexes als Katalysator, der einen 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden enthält.

Der nächstliegende Stand der Technik D1, auf Seite 2 der Anmeldung zitiert, verwendet einen substituierten 1,3,5-Triazacyclohexan-chromkomplex mit Tris(pentafluorophenyl)boran und Aluminiumalkyl als Katalysator zur Herstellung von Polymeren und Oligomeren. Die erhaltenen Polymere enthalten jedoch oft größere Mengen an niedermolekularen Produkten und besitzen eine breite Molekularverteilung. Über die Eignung des Katalysatorssystems zur Copolymerisation wurden keine Aussagen gemacht. Der beanspruchte Gegenstand wird daher auch als erfinderisch angesehen, Art.33(3) PCT.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3. Gewerbliche Anwendbarkeit ist gegeben, Art.33(4) PCT.

ad VIII:

Die Beschreibung ist den Ansprüchen nicht angepaßt (vgl. z.B. Anspruch 1 und Seite 2, vorletzter Absatz).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

38

9. Katalysator zur Polymerisation von Olefinen, enthaltend mindestens einen Übergangsmetallkomplex (A) gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, oder 8 und ein Trägermaterial und gewünschtenfalls ein oder mehrere Aktivatorverbindungen (B).
- 5
10. Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation oder Copolymerisation in Gegenwart eines Katalysators gemäß Anspruch 9 durchführt.
- 10
11. Übergangsmetallkomplexe der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Reste R^1 , R^2 oder R^3 von den übrigen dieser Reste unterschiedlich ist.
- 15
12. Übergangsmetallkomplex der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß m gleich 2 ist und ein Rest R^1 - R^9 von jeweils einem Triazacyclohexanring zusammen mit einem dieser Substituenten des anderen Triazacyclohexanrings im Brückenglied zwischen den beiden Ringen darstellt.
- 20
13. Verwendung eines Komplexes eines Übergangsmetalls gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, 11 oder 12 bei der Copolymerisation von Ethylen oder Propylen miteinander oder mit anderen olefinisch ungesättigten Verbindungen.
- 25

30

35

40

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/049854	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5		
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 02716	<table border="1"> <tr> <td>Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 28/03/2000</td> <td>(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 29/03/1999</td> </tr> </table>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 28/03/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 29/03/1999
Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 28/03/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 29/03/1999		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT			

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. ---

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7, C08F10/00 C08F4/625

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08F C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 129, no. 18, 2. November 1998 (1998-11-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 231170, TANI, KAZUhide ET AL: "Preparation of.alpha.-olefin polymers by the use of vanadium or chromium complex catalysts" XP002139748 in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung & JP 10 231317 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD., JAPAN) 2. September 1998 (1998-09-02) --- -/--	1-13



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juni 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Parry, J

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	KOEHN, RANDOLF D. ET AL: "The Chemistry of 1,3,5-Triazacyclohexane Complexes. 7. Synthesis and Characterization of the Cobalt(II) Methoxide Core (Co3(OMe)4)2+" INORG. CHEM. (1997), 36(26), 6064-6069 , XP000914247 * scheme 1 * Zusammenfassung; Abbildung 1 -----	1-13

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02716

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10231317 A	02-09-1998	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)